VISIT…

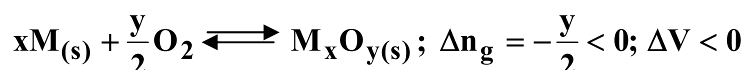
LANZAROTE Caliente.com

MATERIALE METALICE. DURABILITATEA

A. Coroziunea chimică a metalelor

Condițiile de desfăşurare a coroziunii chimice şi compoziția produşilor de coroziune rezultați pe metale sunt foarte variate. O importanță deosebită din punct de vedere practic prezintă coroziunea metalelor în atmosferă uscată, aceasta presupunând oxidarea metalelor.

Majoritatea metalelor se oxidează exoterm, cu micşorare de volum, după reacția generală:



$$xM_{(s)} + \frac{y}{2}O_2 \rightleftharpoons M_xO_{y(s)};\ \Delta n_g = -\frac{y}{2} < 0;\ \Delta V < 0$$

În condiții obişnuite de temperatură şi presiune reacțiile de oxidare sunt posibile termodinamic, deoarece au loc cu scăderea entalpiei libere, $\Delta G < 0$. O excepție notabilă este aurul, care indiferent de temperatură nu se oxidează, întrucât reacția este endotermă ($\Delta H > 0$) şi $\Delta G > 0$.

O altă excepție este argintul, însă acesta se situează pe o poziție intermediară: la T < 420 K, procesul de oxidare este posibil, iar la T > 420 K se descompune oxidul metallic, reacția de oxidare nu se mai produce.

O altă modalitate de a exprima posibilitatea termodinamică de oxidare a metalelor se bazează pe compararea presiunii oxigenului rezultat la descompunerea oxidului cu presiunea parțială a oxigenului din aer (**0,21 atm**). Dacă $p_{O_2} < 0{,}21\,atm$, atunci este posibilă termodinamic oxidarea metalului. Această situație este întâlnită la majoritatea metalelor. Excepție fac aurul, la orice temperatură, şi argintul pentru T > 420 K, în cazul acestora având loc descompunerea oxidului metalic, $p_{O_2} > 0{,}21\,atm$.

Din punct de vedere cinetic oxidarea metalului nu este un proces rapid care se produce până la consumarea sa, deoarece produsele de coroziune formează pe suprafața metalică intrată în reacție cu mediul corosiv o peliculă de oxid. Această peliculă izolează oarecum metalul de mediul corosiv, asigurându-i întro anumită măsură protecția.

Creşterea în continuare a peliculei depinde de posibilitatea de pătrundere a agentului corosiv prin această peliculă. În unele cazuri (oxidarea fierului la temperaturi ridicate) pelicula oxidică poate atinge grosimi relativ mari, pe când în alte cazuri peliculele rezultate sunt extrem de subțiri (oxidarea zincului, fierului şi a oțelurilor inoxidabile în aer uscat).

Grosimea peliculei de oxid influențează într-o măsură mare viteza cu care se produce coroziunea metalului în profunzime. **Pelicula oxidică pentru a asigura însă o protecție eficientă trebuie să fie aderentă, compactă şi continuă, lipsită de pori şi fisuri**.

O peliculă compactă, lipsită de pori şi fisuri se formează dacă volumul oxidului care alcătuieşte pelicula este mai mare decât volumul metalului din care a rezultat. În cazul unor metale precum Fe, Sn, Cu nu este însă suficientă îndeplinirea condiției de mai sus pentru ca pelicula să asigure protecția. De aceea se poate spune că acțiunea protectoare a unei pelicule mai depinde şi de alți factori, cum ar fi: aderența peliculei de oxid, variația bruscă a temperaturii, tensiunile interne generate de creşterea de volum a metalului corodat superficial; cu cât este mai mare volumul oxidului metalic format față de volumul metalului cu atât tensiunile interne apărute sunt mai mari.

<u>Observație</u>: A nu se confunda variația de volum a metalului ca urmare a oxidării, aceasta fiind pozitivă, cu variația de volum care însoțeşte reacția de oxidare, $\Delta V < 0$ (reacția de oxidare se produce cu micşorare de volum).

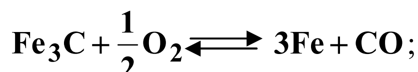
Acțiunea protectoare a peliculelor subțiri este redusă, cauza fiind viteza mare de difuzie a oxigenului prin aceste pelicule.

<u>Coroziunea chimică în gaze industriale</u>

Experiența a arătat că suprafața metalelor şi aliajelor în prezența unor gaze uscate, precum O_2, CO, CO_2, Cl_2, SO_2, NO_2, la temperatura ambiantă dar mai ales la temperaturi ridicate se acoperă cu o peliculă de oxizi, săruri sau alți produşi care conduc la distrugere.

Viteza de coroziune în gaze este nesemnificativă la temperaturi obişnuite, pe când la temperaturi mari devine apreciabilă, coroziunea intensificându-se foarte mult. Astfel, clorul (Cl_2) corodează metalele la t > 200 ^{0}C, acidul clorhidric gazos (HCl) la peste 300 ^{0}C, dioxidul de sulf (SO_2) sau dioxidul de azot (NO_2) la temperaturi mai mari de 500 ^{0}C.

În prezența O_2, H_2, CO_2, $H_2O_{(v)}$ la temperaturi ridicate conținutul în carbon al fontelor şi oțelurilor se micşorează, fenomenul numindu-se **decarburare**. Procesul presupune descompunerea cementitei, Fe_3C, conform reacțiilor de mai jos:



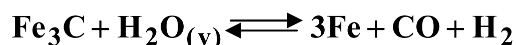
$$Fe_3C + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows 3Fe + CO;$$



$$Fe_3C + 2H_2 \rightleftarrows 3Fe + CH_4;$$



$$Fe_3C + CO_2 \rightleftarrows 3Fe + 2CO;$$

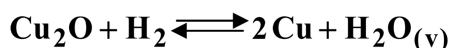


$$Fe_3C + H_2O_{(v)} \rightleftarrows 3Fe + CO + H_2$$

Consecința decarburării este aşa-zisa afânare, care determină diminuarea rezistenței mecanice mecanice a pieselor din oțel sau fonte. Are loc micşorarea durității superficiale şi a rezistenței la uzură. În plus reacția cu hidrogenul determină şi fragilizarea oțelurilor, care astfel se fisurează. Cauza o constituie presiunea internă locală creată prin acumularea metanului (CH_4), provenit din reacția de decarburare, la limita intercristalină.

În scopul evitării decarburării se lucrează într-o atmosferă protectoare în timpul tratamentelor termice, iar oțelul se aliază cu niobiu (Nb), aluminiu (Al), wolfram (W), titan (Ti), vanadiu (V) sau zirconiu (Zr).

Cuprul se fragilizează la temperaturi şi presiuni ridicate în prezența hidrogenului, care difuzează în rețeaua metalică determinând reducerea oxidului cupros (Cu_2O) din vecinătatea cristalelor. O piesă de cupru încălzită într-o atmosferă de hidrogen la temperaturi şi presiuni mari devine fragilă ca urmare a formării cuprului pulverulent şi piroforic, conform reacției:



$$Cu_2O + H_2 \rightleftarrows 2Cu + H_2O_{(v)}$$

Oțelurile refractare care conțin crom (Cr), aluminiu (Al), siliciu (Si) în atmosferă de azot la temperatură ridicată suferă procesul de **nitrurare**. Pentru evitarea acestui fenomen se lucrează într-o atmosferă de azot şi oxigen, care favorizează acoperirea suprafeței oțelurilor cu pelicule protectoare de oxizi. Oțelurile bogate în nichel sunt stabile în prezența azotului.

Fontele nu se comportă bine la încălzirea continuă sau alternantă, deoarece se produce difuzia agentului oxidant la limita dintre cristale şi incluziunile de grafit (carbon), rezultând produşi de coroziune voluminoşi care determină creşterea volumului piesei. Din această cauză fonta cenuşie, având un conţinut în carbon de 4%, nu se utilizează la temperaturi mai mari de 400 ^{0}C. Fontele conţinând 5-10 % Si, aşa-numitele fonte silicoase, sau fontele aliate cu cantităţi mici de crom (Cr) şi molibden (Mo) au un comportament mult mai bun la încălzire.

Aluminiul şi aliajele sale, cromul şi oţelurile având un conţinut ridicat de crom sunt mai stabile în prezenţa oxigenului, dar devin instabile dacă sunt prezente cantităţi mici de clor.

Hidrogenul sulfurat gazos (H_2S) este un agent corosiv foarte agresiv, distrugând oţelurile simple şi atacând destul de uşor pe cele aliate.

Oţelurile în prezenţa aerului amestecat cu gaze de ardere care conţin monoxid de carbon (CO), dioxid de carbon (CO_2), combinaţii ale sulfului suferă concomitent procese de oxidare, sulfurare, nitrurare.

<u>Coroziunea chimică în medii lichide de neelectroliţi</u>

Coroziunea chimică în soluţii de neelectroliţi presupune stabilirea unor echilibre între o fază solidă şi o fază lichidă. Este întâlnită la rezervoarele metalice din industria petrochimică, lagăre şi alte piese ale maşinilor unse cu lubrifianţi. De asemenea, se mai întâlneşte la conductele şi cisternele care asigură transportul combustibililor lichizi.

Cinetica procesului de coroziune chimică sub acţiunea neelectroliţilor se supune aceloraşi legi generale ca şi coroziunea în gaze la temperaturi ridicate. Viteza de coroziune este apreciabilă, uneori fiind mai mare decât în cazul soluţiilor apoase de electroliţi şi depinde de: natura reactanţilor, temperatură şi mărimea suprafeţei de contact.

Acţiune corosivă manifestă H_2S, mercaptanii, uleiurile minerale, derivatele petroliere, sulful elementar din ţiţei. A fost constatată acţiunea corosivă a H_2S asupra Fe, Ag şi altor metale neferoase. Mercaptanii corodează nichelul (Ni), plumbul (Pb), cuprul (Cu), precum şi aliajele lor.

Atacul corosiv al neelectroliţilor poate fi evitat prin eliminarea compuşilor sulfuroşi, adaosul de inhibitori şi alegerea raţională a materialelor de acoperire sau căptuşire.